Künstliche Antimonit- und Wismuthkrystalle aus der k. k. Hütte in Přibram

von

Dr. phil. **P. Philipp Heberdey.**

Aus dem mineralogischen Museum der k. k. Universität in Wien.

(Mit 8 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Jänner 1895.)

A. Künstliche Antimonitkrystalle.

Unter den zufälligen Hüttenproducten, welche im Jahre 1892 Herr Prof. Schrauf laut Ermächtigung des hohen k. k. Ackerbau-Ministeriums in Přibram gesammelt hat, befindet sich eine Stufe, welche vom Hartbleischmelzen herrührt. Sie ist durch das Vorhandensein künstlicher Krystalle von Antimonit bemerkenswerth und wurde deshalb von Herrn Bergrath C. Mann aufbewahrt. Jetzt ist sie dem mineralogischen Museum unter dem Inventarnummer 8870 einverleibt. Mir wurde die Untersuchung von Herrn Prof. Schrauf anvertraut, welche ich in dessen Institute unter seiner Leitung ausführte.

Von den zwei nachstehenden Zeichnungen stellt die erste (Fig. 1) die Vorderseite der untersuchten Stufe, die zweite (Fig. 2) eine Seitenansicht mit photographischer Treue dar.

Wie aus diesen Abbildungen zu erkennen ist, befindet sich in der Mitte der Stufe, welche circa 8 *cm* lang, 5 *cm* breit und 2 *cm* hoch ist, ein Hohlraum, ein Theil einer geöffneten Druse, an deren Wänden zahlreiche Antimonitkrystalle sitzen. Diese erreichen eine Länge von mehreren Millimetern bis zu 1 *cm* und sind von stahlgrauer Farbe. Umgeben und eingeschlossen ist diese Krystalldruse durch eine etwa 1 *cm* dicke Lage der in der Fig. 2 mit *u* (Unterlage) bezeichneten Sub-

stanz, welche ein metallisch glänzendes Aussehen hat und einer Speise ähnlich erscheint. Darauf folgt eine doppelt so starke Schichte von dunkelschwarzer Farbe mit mattem Glanze, welche in den Abbildungen nur zum Theile sichtbar und in Fig. 2 mit *m* (mittlerer Theil) bezeichnet ist. Ein grösserer Theil derselben wird nämlich durch die mit »*s*« (seitlicher

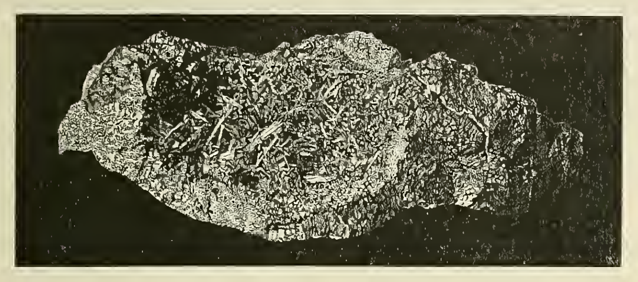


Fig. 1.

Theil) bezeichnete Substanz bedeckt, welche bläulichgrau in Anlauffarben schimmert und mit einer Mächtigkeit von nur wenigen Millimetern auf (*m*) eine Art lockeren porösen Überzuges bildet.



Fig. 2.

Diese drei genannten Schichten sind schon durch ihre Farbe und ihren sonstigen äusseren Habitus von einander unterschieden; ausserdem befindet sich aber noch zwischen (*u*) und (*m*) eine dünne, metallisch silberweiss glänzende Lamelle, welche sich einerseits zwischen beiden hinzieht, anderseits gleich einem schmalen Bande auch die Lage (*m*) selbst durchsetzt, um endlich in den Hohlraum einzutreten. Hier umkleidet sie theils die krystallfreien Theile der Druse,

theils bildet sie den Untergrund der Antimonitkrystalle. Eine qualitative Analyse dieser Zwischenlage liess einen reichen Antimon- und Schwefelgehalt erkennen.

§. I. Krystalle.

Die Antimonitkrystalle, welche, wie oben erwähnt, eine Länge bis zu 1 *cm* erreichen, zeigen stahlgraue Farbe, sind nirgends mit Anlauffarben bedeckt und bestehen der qualitativen Analyse nach nur aus Antimon und Schwefel. Sie zeigen alle ein zerschlissenes, schilfähnliches Äussere, stehen sehr dicht bei einander, oft büschelförmig angeordnet und weisen je zwei schön glänzende Flächen auf, welche die Spaltflächen sind. Dieselben sind zwar gross, allein, wie beim Messen ersichtlich wurde, ausnahmslos mehr oder weniger gekrümmt, so dass die erhaltenen Signale entweder ganz undeutlich oder wenigstens nicht einheitlich waren. Ausser den Spaltflächen *a*(100) fand ich noch die Flächen *m*(110), *n*(430), *f*(034).

		Gemessen	Miller
$a:a'$	$100:\bar{1}00$	179°57′	180°—
$a:m$	$100:110$	45 29	45 23′
$a:r$	$100:430$	37 5	37 14
$a:f$	$100:034$	90 26	90 —

Alle diese Flächen sind mit Ausnahme von (100) sehr schmal und schlecht (oft mit Cavernen) ausgebildet, und nur ein einziger Krystall ermöglichte einigermassen genaue Winkelmessungen. Ebenderselbe wies auch die Domenfläche (*f*) auf. Mit (100) bildet diese den Winkel von 90°, der Schnittwinkel β (vergl. Fig. 3) betrug unter dem Mikroskop gemessen 52°16′. Da dieses Doma nun mit 100 einen Winkel von 90° bildet, so stellt dieser gemessene Winkel den Normalenwinkel zu (010) vor, gemessen 52°16′, nach Miller 52°11′, und es entspricht die Fläche dem Index 034 (Miller).

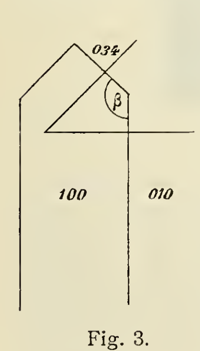


Fig. 3.

Dies war der flächenreichste Krystall, alle übrigen waren formenärmer.

§. II. Chemische Zusammensetzung der einzelnen Schichten der Stufe.

α) Erste Schichte, die Unterlage bildend (*u*).

Das Pulver dieser Substanz ist von violettgrauer Farbe (Radde 40, c), sintert in der Glühhitze zu einer festen Masse zusammen und bekommt einen Stich ins Bräunlichrothe; dabei zeigt sich eine Gewichtszunahme von 4·74%, indem ein Theil des Fe_2S sich zu Fe_2O_3 oxydirt. In concentrirter Salzsäure ist es nur theilweise zersetzbar (von 0·5475 *g* waren 0·2742 *g*, also 50·08% unlöslich). In rauchender Salpetersäure und in Bromsalzsäure wird es gelöst, und es verbleibt nur ein geringer Rückstand, der sich als Kohle erweist.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

	Analyse I	Analyse II	Analyse III
S	18·33	—	18·4
Fe	64·86	64·62	
Cu	7·90	7·80	
Sb	7·11	7·12	
Zn	0·19	0·21	
As, Pb	Spuren	Spuren	
CaO		0·13	
	98·39	79·88	

Bei der Analyse I wurde das Pulver mit rauchender Salpetersäure, bei der Analyse II mit Bromsalzsäure aufgenommen. Da sich beim Versetzen mit letzterer eine ziemlich intensive Schwefelwasserstoffentwicklung zeigte, konnte in dieser Analyse der Schwefel nicht bestimmt werden, während er aus der ersten Analyse als schwefelsaurer Baryt erhalten wurde. Eine weitere Untersuchung (Analyse III) wurde daher speciell zur Schwefelbestimmung vorgenommen, die Substanz ward mit Soda und Salpeter aufgeschlossen und ergaben sich 18·4% Schwefel, ein Resultat, welches mit dem aus Analyse I erhaltenen vollkommen übereinstimmt.

Bemerkenswerth ist noch, dass in dem Schwefelammon haltenden Filtrate, welches nach Ausfällung der Basen der Eisengruppe erhalten wurde, nach längerem Stehen eine weitere

Fällung eintrat, in der qualitativ neben Spuren von Kupfer und Eisen noch ein dritter Grundstoff nachweisbar war, der aber wegen der geringen Menge des Niederschlages nicht vollkommen isolirt werden konnte. Nach möglichster Entfernung von Fe und Cu war der bleibende Rest in Salpetersäure und Königswasser mit gelber Farbe leicht löslich, die salzsaure Lösung zeigte sich grün gefärbt, und entstand aus derselben durch Ammon im geringen Überschuss ein brauner Niederschlag. Ferrocyankalium bewirkte eine lavendelgraue, in Säuren unlösliche Fällung, Wasserstoffsuperoxyd eine rothe Färbung. Die Phosphorsalzperle war im Reductionsfeuer gelblich gefärbt und bekam beim Erkalten einen schwachen Stich ins Grüne. Diese Reactionen lieferten wegen der noch vorhandenen Verunreinigungen durch Cu und Fe keine vollkommene Klarheit, doch machen sie es wahrscheinlich, dass dieser dritte Grundstoff Vanad ist, dessen Vorkommen umso leichter erklärlich ist, als sich Vanad häufig spurenweise in Eisenerzen findet, von denen es dann in die beim Bleiprocess zugeschlagenen Eisenschlacken übergeht.

Rammelsberg führt[1] eine von Schaff ausgeführte Analyse eines sogenannten Rohsteines aus dem Freiberger Schmelzprocesse an, die folgendes Resultat ergab:

S	18·98
Fe	64·59
Pb	6·21
Cu	1·65
As_2O_3	5·6
Zn	0·56
Mg	0·13
	97·72

Es zeigt sich, dass in der von mir untersuchten Substanz und in der Freiberger Schlacke der Eisen- und Schwefelgehalt vollkommen ident ist. Daher kann dieser Theil unserer Stufe mit Rohstein verglichen werden, und dies umsomehr, als demselben das metallische Aussehen, die speisgelbe Färbung,

[1] Lehrbuch der chem. Metallurgie, S. 189, Berlin 1850.

welche an der Luft durch Oxydation allmälig ins Grauschwarze übergeht, ferner die Feinkörnigkeit und Spröde zukommt, welche Rammelsberg l. c. als gemeinsame Kennzeichen der sogenannten Rohsteine aufstellt.

Wenn wir nun, um die chemische Constitution zu erfahren, die Analyse I der Rechnung zu Grunde legen, so erhalten wir folgende Verhältnisse:

	Analyse I (*a*)	Quotient	Gerechnet
S	18·33%	0·572	18·45%
Zn	0·19	0·003	—
Fe	64·86	1·115	64·62
Sb	7·11	0·058	7·10
Cu	7·90	0·123	7·81

Diesen Quotienten entspricht eine Zusammensetzung

$96\ Fe_2S$ ......83·09%
$+1\ Cu_2Sb$ ....15·01

so dass wir erhalten $96\ Fe_2S + Cu_2Sb$, mit etwas Zinksulfid gemengt, welcher Zusammensetzung die in obiger Columne unter »Gerechnet« eingestellten Procentziffern entsprechen. Es verhält sich also der Quotient von Kupfer zu dem von Antimon wie 2 : 1, ebenso der von Eisen zu Schwefel wie 2 : 1. Es liegt also eine Mischung vor, die besteht aus einem Eisenhalbsulfuret und einer Kupferantimonverbindung von analoger Zusammensetzung, wie sie in der Hütte von Brixlegg als zufälliges Hüttenproduct entstanden ist.[1] Betreffs des Eisenhalbsulfuretes wäre noch zu erwähnen, dass auch Rammelsberg (l. c.) bei den Rohsteinen eine solch niedrige Schwefelungsstufe des Eisens annimmt. Wegen des hohen Antimongehaltes verdient unsere Substanz den Namen »Speise«.

β) Zweite Schichte, den mittleren Theil bildend (*m*).

Diese Lage zeigt eine wesentlich andere chemische Zusammensetzung als die unterste Schichte *u*.

---

[1] Vergl. Hlawatsch, Über eine Kupferantimonverbindung aus der k. k. Hütte zu Brixlegg. Diese Sitzungsberichte 1895.

Das Pulver ist von grauer Farbe und schon durch Salzsäure bis auf einen geringen kohligen Rest zersetzbar. Die Analyse ergab folgende Resultate:

	Analyse IV	Quotient	Gerechnet
SiO_2	30·88	0·511	28·46
Fe	28·43	0·507	30·21 [Fe+FeO]
Zn	11·09	0·171	11·35
Pb	2·97	0·014	2·87
Sb	0·11	0·001	0·11
Cu	0·98	0·015	0·98
MnO	4·71	0·065	4·69
CaO	6·69	0·154	7·31
MgO	0·67	0·016	0·66
Al_2O_3	1·11	0·010	1·10
S	12·13	0·379	11·63
P_2O_5	Spuren		
	99·77		

Wird angenommen, dass die Hälfte des Eisens an Schwefel gebunden ist als FeS, so ergibt sich folgende chemische Constitution der Schlacke:

$FeSiO_3$	38·23%
$MnSiO_3$	8·61
$CaSiO_3$	15·15
$Mg_3Al_2O_6$	1·78
FeS	14·71
ZnS	16·56
PbS	3·32
Cu_2S	1·24
Sb_2S_3	0·16

Aus diesen Annahmen folgen die in der voranstehenden Columne unter »Gerechnet« angegebenen Procentziffern, und wir erhalten:

$$58\,FeSiO_3 + 13\,MnSiO_3 + 30\,CaSiO_3 + Mg_3Al_2O_6 + 33\,FeS + 34\,ZnS + 3\,PbS + Cu_2S.$$

Eine ähnliche, aber im Schwefelgehalt verschiedene Zusammensetzung zeigen jene Schlacken, welche in Přibram beim Verschmelzen des Bleisteines fallen und die den Untersuchungen Mann's zufolge[1] nachstehende Procentverhältnisse zeigen:

SiO_2	30·4
FeO	36·81
MnO	2·7
ZnO	10·17
Al_2O_3	4·25
PbO	2·2
CaO	9·27
P_2O_5	1·15

Es ist also die vorliegende Substanz eine Mittelstufe zwischen Schlacke und Stein, ein Gemenge aus Silicat und Sulfid.

γ) Dritte seitlich gelagerte Schichte (*s*).

Diese überzieht einen Theil des ganzen Handstückes als löchriger poröser Überzug, ist undeutlich krystallinisch und von geringer Mächtigkeit, das Pulver ist grauschwarz und in Salpetersäure löslich. Beim Versetzen mit HNO_3 schied sich ein Theil des Schwefels rein aus und konnte als solcher getrennt und bestimmt werden; der restirende Theil des Schwefels wurde als Baryumsulfat gewogen.

	Analyse V	Quotient	Gerechnet
S	16·94	0·529	17·01
SiO_2	1·03	0·017	1·32
Pb	24·36	0·117	24·22
Fe	25·97	0·463	25·97
Zn	20·26	0·312	20·24
Ni	0·59	0·010	0·59
Cu	1·02	0·016	1·02
As	3·41	0·045	3·22
CaO	2·30	0·041	2·43
MgO	1·27	0·032	1·32
MnO	0·59	0·008	0·61
	97·74		

[1] Die k. k. Silber- und Bleihütte zu Přibram. V. A. Zdráhal, S. 26. Berg- und Hüttenmännisches Jahrbuch, XXXVIII, 1890, Wien.

Es ergibt sich als chemische Zusammensetzung:

Pb	24·36
Fe_2SiO_4	5·30
ZnS	30·21
NiS	0·94
Cu_2S	1·27
Fe_2S	29·12
$(Ca_2MgMn)\,As_2O_9$	9·39

und wir erhalten:

$$15\,Pb + 3\,Fe_2SiO_4 + 39\,ZnS + NiS + Cu_2S + 25\,Fe_2S + 3\,(Ca_2MgMn)\,As_2O_9,$$

welcher Constitution die oben unter »Gerechnet« angegebenen Procentziffern entsprechen. Blei wurde hier als im gediegenen Zustande vorkommend angenommen, was auch durch die beim Reiben auftretenden Blättchen von gediegenem Blei bestätigt wird. Arsen wurde als vierbasisch angenommen, und zwar nach Analogie der Phosphorsäure, welche in der Thomasschlacke ebenfalls als vierbasisches Salz vorhanden ist.[1]

Diese Schichte (*s*) ist eine Mischung von Silicaten und Arsen haltender Speise; beide haben andere Constitution als die in den Schichten *m* und *u* vorkommenden analogen Verbindungen; überdies ist auch metallisches Blei beigemengt. Es scheint daher diese Schichte unabhängig vom Bildungsacte der anderen entstanden zu sein und sie stammt vielleicht (mit Rücksicht auf ihr schaumartiges Äussere) von einer anderen Phase des Schmelzprocesses als (*u*) und (*m*).

§. III. Resumé.

Die Analyse der einzelnen Schichten zeigt, dass die Stufe aus den beim Schmelzprocess gewöhnlich fallenden Producten, Speise und Stein besteht, die nach ihrem verschiedenen specifischen Gewichte übereinander gelagert sind. Der antimonreiche Theil bildet die Unterlage und zeigt unterhalb des

[1] Kosmann, Über die chemische Stellung der Thonerde in Hochofenschlacken. 1892, Zeitschrift »Stahl und Eisen«.

Drusenraumes eine ziemlich bedeutende Convexität. Die Druse selbst entstand jedenfalls aus einer Dampfblase und es zeigt die Ausbauchung von *u* an, dass die Blase in ihrer jetzigen Form bereits vollkommen entwickelt war, während noch die Speise im flüssigen Zustande sich befand. Ferner lässt sich noch an der Stufe feststellen, dass die Blase in der Speise selbst entstanden ist, indem man deutlich das Auseinanderweichen der homogenen Schichte *u* in einen oberen convexen und unteren concaven Theil bemerkt. Die anderen Lagen sind jünger und schmiegen sich vollkommen der Configuration der Speise an. Ob die dünnen, antimonreichen Lamellen, die zwischen den einzelnen Schichten sich befinden, durch nachströmenden Antimonitdampf entstanden sind, oder ob sie auf spätere Ausströmung des in der Blase einmal vorhandenen Dampfes zurückgeführt werden müssen, lässt sich nicht mit Sicherheit feststellen. Doch scheint ein späterer Dampfzufluss nicht mehr angenommen werden zu müssen, da die Antimonitkrystalle die Druse nur zum kleinen Theile auskleiden und zu ihrer Bildung jedenfalls der einmal vorhandene Dampf hinreichte.

B. Künstliche Wismuthkrystalle.

Aus derselben Suite, wie das oben beschriebene Handstück mit den Antimonitkrystallen stammt eine Stufe mit haarförmigen Wismuthkrystallen (Nr. 8866). Dieselbe ist ein etwa faustgrosses Stück einer erdigen Herdsohle, von graugrüner Farbe und durch die Anwesenheit dieser zahlreichen kleinen Kryställchen ausgezeichnet, welche Krystalle zusammen ein Gewicht von etwa 1 *g* haben; sie finden sich zum Theil einzeln in den Löchern der Stufe, an mehreren Stellen aber sind zahlreiche vereinigt zu kugelförmig aussehenden Aggregaten. Ihre Farbe ist grauweiss mit einem Stich ins Röthliche. Die einzelnen Individuen sind säulenförmig ausgebildet, ihre Flächen zumeist mit undurchsichtigen mikroskopisch kleinen Schmelzkugeln bedeckt. Einzeln stehende vollkommen isolirte Krystalle sind selten, meist sind je zwei in Form eines schiefen Kreuzes mit einander verwachsen; doch ist diese Verwachsung keine regelmässige, da der Neigungswinkel der beiden Balken sehr wechselt.

Beistehende Figuren zeigen einige dieser Formen, wie sie unter dem Mikroskop sichtbar sind.

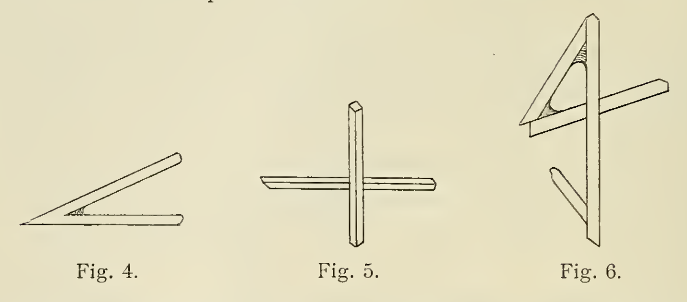


Fig. 4. Fig. 5. Fig. 6.

Die charakteristische Farbe der Krystalle, der metallische Glanz machte schon a priori wahrscheinlich, dass hier krystallisirtes Wismuth vorliege, was durch die chemische Untersuchung bestätigt wird. Mit dem Löthrohr geprüft, zeigt sich weder ein Arsen-, noch auch ein Schwefelgeruch. In der Oxydationsflamme schmelzen die Krystalle sehr leicht und hinterlassen ein gelbes Oxyd. Es liegen also diesen Versuchen zufolge Krystalle aus Wismuth vor. Da sie sich aber in Salpetersäure nur partiell lösen und sich noch während der Lösung sofort mit einem weissen Pulver bedecken, ist ein geringer Arsengehalt wahrscheinlich. Die weisse unlösliche Substanz ist, wie Herr Prof. Schrauf bei Mixit nachgewiesen,[1] ein Wismutharsenat, welches in Salpetersäure nicht löslich ist.

Eine genaue quantitative Analyse gestattete die geringe Menge des Materials nicht.

Von besonderem Interesse sind diese Krystalle dadurch, dass sie einerseits von der gewöhnlichen Form des natürlichen und künstlichen krystallisirten Wismuths ganz abweichen, anderseits noch nicht beobachtete Flächen und eine ganz neue vollkommene Spaltbarkeit zeigen. Während nämlich bei den aus dem Schmelzflusse künstlich gewonnenen, sowie bei den natürlichen Wismuthkrystallen nur Rhomboëder und Basis ausgebildet erscheinen und alle rhomboëdrischen Habitus aufweisen, sind die hier vorliegenden Krystalle säulenförmig entwickelt mit vorherrschender Ausbildung der Prismenzone. Endfläche und Rhomboëderfläche sind schlecht ausgebildet. Da die

[1] Groth, Zeitschrift für Krystallographie, 1880, Bd. IV, S. 278.

Krystalle an und für sich nie die Grösse von 1 *mm* erreichen, ihre Dicke zwischen 0·052 und 0·057 *mm* (mit dem Mikroskop gemessen) schwankt, ferner zahlreiche Auflagerungen auf den Flächen sich vorfinden, so konnten die Winkelwerthe nur approximativ bestimmt werden. Mit absoluter Sicherheit aber konnte die Prismenzone festgestellt werden.

Die vorkommenden Flächen sind (vergl. Fig. 7 und 8):

$c(0001)0R$; $e(01\bar{1}2)—{}^1/_2R$; $s(02\bar{2}1)—2R$; $m(01\bar{1}0)\infty R$.

Axenverhältniss (nach Dana) 1 : 1 : 1 : 1·3036.

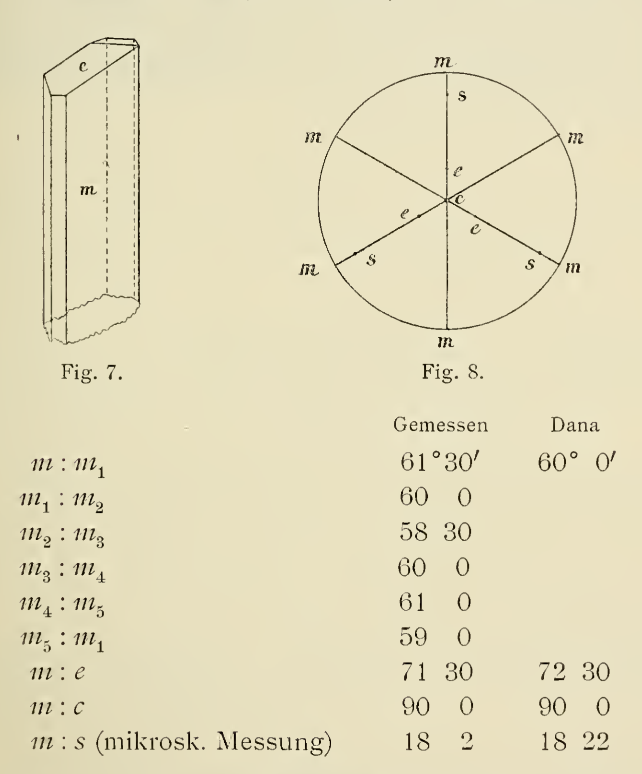


Fig. 7. Fig. 8.

	Gemessen	Dana
$m : m_1$	61°30′	60° 0′
$m_1 : m_2$	60 0	
$m_2 : m_3$	58 30	
$m_3 : m_4$	60 0	
$m_4 : m_5$	61 0	
$m_5 : m_1$	59 0	
$m : e$	71 30	72 30
$m : c$	90 0	90 0
$m : s$ (mikrosk. Messung)	18 2	18 22

Aus diesen Messungen ersieht man, dass wirklich die Prismenzone und nicht etwa ein verzogener Rhomboëder $s(—2R)$ vorliegt, ferner dass m thatsächlich ∞R und nicht $\infty R2$ ist.

Die Krystalle zeigen eine vollkommene Spaltbarkeit nach ∞R, die bislang noch nicht beobachtet wurde. Ebenso gelang

es leicht, sie nach (0001) zu spalten; auch die Spaltbarkeit nach *e* und *s* ist erkennbar.

Ob die Krystalle aus dem Schmelzflusse oder auf pneumatogenem Wege entstanden sind, lässt sich mit ziemlicher Sicherheit feststellen. Da eine Unterlage von nicht krystallisirtem Schmelzflusse vollkommen fehlt, kann nur pneumatogene Entstehungsweise vorliegen. Die Krystalle können entstanden sein zu einer Zeit, wo der Wismuthdampf sich bereits in einem nahezu tropfbarflüssigen Aggregatzustande befunden hat; ein Theil wurde zur Krystallbildung verwendet, ein anderer Theil bildete die Schmelzkugeln auf den Flächen und die Lamellen, welche sich häufig an der Verwachsungsstelle zweier Krystalle befinden (vergl. Fig. 4 und Fig. 6).